

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009144796

WPI Acc No: 1992-272235/ 199233

XRAM Acc No: C92-121014

XRPX Acc No: N92-208175

**Insulating magnetic toner for electrophotography and electrostatic
recording - contains metal oxide magnetic body**

Patent Assignee: CANON KK (CANO)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 4184354	A	19920701	JP 90312700	A	19901120	199233 B

Priority Applications (No Type Date): JP 90312700 A 19901120

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 4184354	A	16	G03G-009/083	

Abstract (Basic): JP 4184354 A

A magnetic toner contains a magnetic body which is composed of a metal oxide having a horizontal dia. of 0.05-0.5 microns and shows 10-40 emu/g in a magnetic field of 1K Oe.

Pref. the magnetic body accounts for 30-60 wt.% of the toner. Supposing that WT stands for the magnetic body content (wt.%) and Dt for the grain size of the toner (microns), the following condition is true: $WT = -(10/3) Dt + (72 \pm 3)$ and Dt is no more than 7. The density of the magnetic body is at least 0.35 g/cm³.

USE/ADVANTAGE - This toner is used in electrophotography and electrostatic recording. Toner develops a latent image which is exactly identical to the original. It has high resolution and good reproductivity of fine images. It also has high durability. Toner scattering is effectively prevented. This toner can be produced very efficiently

Dwg.0/0

Title Terms: INSULATE; MAGNETIC; TONER; ELECTROPHOTOGRAPHIC; ELECTROSTATIC;
RECORD; CONTAIN; METAL; OXIDE; MAGNETIC; BODY

Derwent Class: G08; P84; S06

International Patent Class (Main): G03G-009/083

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): G06-G05

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C1

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-184354

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)7月1日

G 03 G 9/083

7144-2H

G 03 G 9/08

3 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全16頁)

⑭ 発明の名称 磁性トナー

⑮ 特 願 平2-312700

⑯ 出 願 平2(1990)11月20日

⑰ 発 明 者	高 木	誠 一	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑰ 発 明 者	吉 田	聡	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑰ 発 明 者	馬 場	善 信	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑰ 発 明 者	竹 内	達 夫	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑰ 発 明 者	多 田	達 也	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑰ 出 願 人	キヤノン株式会社			東京都大田区下丸子3丁目30番2号
⑰ 代 理 人	弁理士 豊田 善雄			外1名

明 細 書

1. 発明の名称

磁性トナー

2. 特許請求の範囲

(1) 磁場1 KÖeにおける σ_s が10～40 emu/g、水平方向フェレ径が0.05～0.5 μ mである金属酸化物で形成されている磁性体を含有することを特徴とする磁性トナー。

(2) トナー中の磁性体含有量が、30～60 wt%であることを特徴とする請求項(1)に記載の磁性トナー。

(3) トナー中の磁性体含有量(wt%)をWT、トナーの粒径をDt(μ m)としたとき、

$$WT = -(10/3)Dt + (72 \pm 3)$$

$$Dt \leq 7$$

を満足することを特徴とする請求項(1)に記載の磁性トナー。

(4) 磁性体の高密度が0.35 g/cm³以上であることを特徴とする請求項(1)乃至(3)のい

れかに記載の磁性トナー。

(5) 磁性トナーが、少なくとも合成樹脂単量体、重合開始剤及び磁性体より重合される重合トナーであることを特徴とする請求項(1)乃至(4)のいずれかに記載の磁性トナー。

(6) 磁性体が疎水化表面処理されていることを特徴とする請求項(1)乃至(5)のいずれかに記載の磁性トナー。

(7) 磁性体の表面処理剤が、シラン系カップリング剤又はチタン系カップリング剤よりなることを特徴とする請求項(6)に記載の磁性トナー。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は電子写真法、静電記録法などに用いられるトナーに関し、特に絶縁性の磁性トナーに関する。

[従来の技術]

従来、電子写真法としては多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電氣的潜像を形成し、つ

いで該潜像をトナーで現像を行って可視像とし、必要に応じて、紙などの転写材にトナー画像を転写した後、加熱、圧力などにより定着し、複写物を得るものである。

近年、電子写真法を用いた機器は、従来の複写機以外にプリンターやファクシミリなど多様になってきている。特に小型のプリンターやファクシミリでは、複写装置部分を小さくする必要があるので、1成分トナーを用いた現像装置を使う場合が多い。1成分現像方式は、2成分方式のようにガラスや鉄粉などのキャリア粒子を用いないため、現像剤の重量が軽く、そのため装置自体も軽くできる。さらに、2成分方式は2成分現像剤のキャリア中のトナーの濃度を一定に保つ必要があるため、自動的に濃度を検知し必要量のトナーを補給する装置が必要である。よって、ここでも現像装置が大きく重くなる。1成分方式の現像装置はこのような装置が必要とならないため、やはり小さく軽くできる。このような1成分現像方式に用いる1成分現像剤は、トナー中に磁性体を多量

に含有したものがほとんどである。

また、複写機においては、より高速、安定化の方向が常に望まれている。とくに中速機、高速機などでは2成分現像方式が主流である。これは、このようにある程度大きな機械であると、現像装置の大きさや重さの問題より高速での長期使用に対しての安定性が重要点になってくるからである。一般に、2成分現像剤のトナーはカーボンブラックなどにより着色し、他はほとんどポリマーからなっている。そのためトナー粒子は軽くまた静電気力以外にキャリア粒子に付着する力がないため、特に高速での現像ではトナーの飛散を招き、長期の使用でレンズや原稿ガラス、搬送部などの汚れを生じ画像の安定性を損なうことがある。そこでトナー中に磁性体を含有させトナーを重くすると同時に磁性キャリア粒子に静電気力以外に磁気力でも付着するようにし飛散を防ぐようにした現像剤が実用化されている。

以上のように、磁性体を含有するトナーはますます重要性を増している。

一方、プリンターはおもにLED、LB.Pプリンターが主になっており、技術の方向としてより高解像度の方向へ進んでいる。すなわち、従来240、300dpiであったものが400、600、800dpiとできるようになってきた。それにともなって現像方式も高濃度でより高精細のものでなければならなくなってきた。

また、中速の複写機は高機能化しており、そのためデジタル化の方向に進んでいる。この方向は、潜像をレーザーで形成する方法が主であるため、やはり高解像度の方向に進んでいる。ここでもやはり現像に対して高濃度でしかも高精細というきびしい要求がある。

さらに、高速複写機は、高速化、安定化だけでなく、高画質のプリンターから出力された画像を原稿として複写する時高解像度に忠実に再現し、またアナログの写真原稿を高階調に忠実に再現することが必要になってきている。

このように信号に忠実、原稿に忠実、すなわち、潜像に忠実でしかも高濃度で現像をするト

ナーが必要になってきている。

しかしながら、磁性体を含有するトナーを用いて以上のような高度な要求を満足することは難しい。

たとえば、磁性トナーの着色力を上げて高濃度をだそうとして単に磁性体の含有量を上げれば、画像性が悪くなり高解像度を満足することができなくなる。なぜなら、磁性体を含有するトナーは磁場の影響を受けるためトナーの搬送に磁界を利用するような1成分トナーでは、トナー担持体上でトナー粒子が磁力線に沿って盛り上がり穂を形成する。この時の穂の大きさはそのトナーのもつ磁気力に関係している。磁性体を増すと穂も大きくなる。このような穂はトナーが現像した後の潜像上でも凝集力のため凝集塊として残る傾向であり、細かい潜像を忠実に再現することが難しくなってくる。

逆に高解像度を満足するために、磁性体の含有量を減らし磁気凝集力を小さくさせることも考えられるが、色力の減少の他に帯電量の増加によ

る現像性の低下、トナーの製造効率の低下などが生じる。ならばカーボンブラックなどの色剤の併用により改善することが考えられるが、さらに、特に環境依存性の悪化を招く場合があり実用化はむずかしい。また、磁性体を含むトナーを用いた2成分現像方式の場合も同様なことが起こるため、潜像に高度に忠実な現像を行うことが難しくなっている。

そこで、磁気力を調整して高性能のトナーを得ることがいくつか提案されている。

特開昭58-95748号公報に、飽和磁化が $25 \sim 50 \text{ emu/g}$ 、保磁力が $150 \sim 350$ エルステッドの磁性トナーが提案されている。これは、現像性ならびに転写性ともに良好で、高品質のコピーが得られるというものである。しかしながら、たとえばレーザーによる微細な潜像などを高精細に現像するためにはさらに磁化を小さくし磁気凝集力を減少させる方が好ましい。さらに、該提案では、トナーの帯電量が $151 \mu\text{c/g}$ 以上であることが必要であるとしているが、こ

のように大きな帯電量のトナーは静電的凝集力も大きく、やはり高精細の画像を得ることは難しい。また、磁性粒子の粒径の好ましい範囲として、 $0.3 \sim 0.8 \mu\text{m}$ のものが使用できているが着色力からはより細かい方が好ましい。

また、さらに飽和磁化の小さいトナーとして特開昭58-83858号公報に平均粒径が $100 \sim 1000 \text{ \AA}$ の範囲にある金属微粉末を含むし体積抵抗が $10^2 \sim 10^{14}$ 、 10 emu/g 以上の飽和磁化を有する磁性トナーが提案されている。このようなトナーは、磁性粒子の粒径が小さいため着色力が高く、またトナーの磁気力も小さい方向であるため磁気凝集が少なくそのため高画質になる。しかしながら、該磁性粒子の抵抗が小さいためトナーの体積抵抗も小さく、とくに、高温高湿環境下ではさらに体積抵抗が低下しトナー帯電量の低下による画像性の悪化、転写性の悪化が生じる。また、該金属微粉末のように非常に細かい粒子は、トナー製造時の熱混練工程での酸化を受け易く、さらに、微粉碎工程でも酸化を受ける可

能性があるため管理が難しく、生産効率の低下が生じ、実用上問題である。

以上のように、小型化、軽量化、飛散などに非常に有効である磁性体を含むトナーにおいて、さらに、高解像性、高階調性などを実現する潜像に忠実な現像をするトナーはいまだ十分なものを得られていない。

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記問題点を解決した磁性トナーを提供することである。

本発明の目的は、原稿に忠実、信号に忠実、すなわち潜像に忠実な現像をする磁性トナーを提供することである。

また本発明の目的は、高解像性、高細線再現性である磁性トナーを提供することである。

さらに本発明の目的は、高階調性、高画像濃度で、飛散がなく、製造効率、孫コピーの良い磁性トナーを提供することである。

さらに本発明の目的は、耐久安定性に優れた磁性トナーを提供することである。

【課題を解決するための手段及び作用】

本発明の特徴とするところは、基本的には、磁場 1 KÖe における σ_s が $10 \sim 40 \text{ emu/g}$ 、水平方向フェレ径が $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ である金属酸化物で形成されている磁性体を含む磁性トナーにある。

上記磁性トナーは、磁気力が搬送及び飛散防止のためには十分であり、しかも高精細、高階調の現像のためには十分小さな磁気凝集力、静電凝集力、着色力になるものである。

磁性体を含むトナーについて鋭意検討した結果、磁気力が適当に小さな磁性体を必要量含有させることにより、大幅に性能を向上させることができることを見いだした。これは、磁性体を含むトナーでは、画像性が磁性体の性質により左右され、それはトナーの帯電量、凝集力、着色力、真密度、搬送に影響を与えるためである。

本発明の磁性トナーにおいて、磁性体は磁場 1 KÖe における σ_s が重要である。実際の現像システムでは最大 1 KÖe の磁場しか関係してこ

ない。 σs の範囲は、 $10 \sim 40 \text{ emu/g}$ である。好ましくは $20 \sim 40 \text{ emu/g}$ が良い。

磁気力の測定は、東英工業社製のVSMを用いた。磁場1 KÖeにおける σs が 10 emu/g 未満であると、トナーの飛散が問題となり、また搬送性も悪く均一な良好な画像が得られない。 σs が 40 emu/g より大きいと磁気凝集のため画像の悪い、すなわち、細線再現性、階調性等が悪くなる場合がある。また、 H_c も画像性との関係が大きい。 H_c の範囲としては、 $50 \sim 200 \text{ Öe}$ である。理由は明確ではないが、 H_c が 50 Öe 未満であると、バックグラウンドの汚れが生じ問題となる。 H_c が 200 Öe よりも大きいと搬送性が悪くなりコーティングが良好でなくなり画像濃度ムラなど画質が悪化する。

磁性体の粒径はトナーの帯電量、着色力などに関係する。磁性体の粒径は水平方向フェレ径で示す。測定は、透過型電子顕微鏡により得られた、1万倍の磁性体の写真を4倍に拡大し、4万倍の写真とした後、ランダムに250個の磁性体を選

び、その径を実測し平均粒径を求めるものである。平均粒径は $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ である。好ましくは、 $0.08 \sim 0.4 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは、 $0.1 \sim 0.4 \mu\text{m}$ である。さらに好ましくは、 $0.2 \sim 0.4 \mu\text{m}$ である。平均粒径 $0.05 \mu\text{m}$ 未満であると帯電制御が難しく、平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ よりも大きいと着色力が不十分で細線再現性が問題となり、またトナーの帯電も不均一となるためバックグラウンドの汚れなどが発生する。

磁性体の含有量は、 $30 \sim 60 \text{ wt\%}$ である。好ましくは、 $40 \sim 60 \text{ wt\%}$ 、さらに好ましくは、 $40 \sim 55 \text{ wt\%}$ である。さらに好ましくは、 $40 \sim 50 \text{ wt\%}$ である。 30 wt\% 未満であると、搬送性が不十分となり画像濃度ムラなど生じ、飛散、バックグラウンドの汚れなども悪くなり問題となる。さらに、トナーの製造効率の低下も起こり好ましくない。 60 wt\% よりも大きいと、良好な画像が得られず細線再現性、階調性などが不十分となる。

また、磁性体の含有量(wt%)は、トナーの重量平均粒径が $7 \mu\text{m}$ 以下である場合には、トナーの粒径と緊密に関係する。トナーの重量平均粒径 D_t が $7 \mu\text{m}$ 以下であると次式で導くことが出来る。 $\{WT = -(10/3)D_t + (72 \pm 3)\}$ 。しかし、 $\{WT > -(10/3)D_t + (72 \pm 3)\}$ であると画像濃度の低下、画質の低下が生じ、 $\{WT < -(10/3)D_t + (72 \pm 3)\}$ であるとバックグラウンドの汚れや画像ムラを生じ、また、特に製造効率の低下が問題になる。

磁性体の高密度を大きくすることで、磁気力が適当に小さな磁性体を含有する磁性トナーの耐久安定性を著しく向上させることができる。磁性トナーの耐久安定性には、トナー中における磁性体の分散が大きく関わるということが知られている。磁性体のトナー粒子中における分散性を高める手段として、従来より磁性体の形状・粒度・粒度分布・比表面積・吸油量等の規定が知られている。これらの手段のうち、本発明における磁気力の小さな磁性体のトナー粒子中における分散性を高め、磁

性トナーの耐久安定性を向上させるには、磁性体の嵩密度を 0.35 g/cm^3 以上、より好ましくは 0.5 g/cm^3 以上と規定することが、特に有効である。磁性体の嵩密度が、 0.35 g/cm^3 よりも小さいときには、トナー粒度による磁性体の分散が不均一になり、繰り返し使用によって磁性体を多く含有するトナー粒子が現像されることなく偏析する事でトナー全体としての現像性を阻害し、濃度低下を招くような場合が多い。

トナーの帯電量も適正でないと良好な画像が得られない。トナーの帯電量は、ブローオフ測定法により求めた。測定機は、東芝ケミカル社製のものをを用いた。

キャリアは、EFV200/300(日本鉄粉社製)を用い、トナー濃度 2 wt\% で測定した。混合時間は約2分とした。このときの測定値の絶対値が $5 \sim 50 \mu\text{c/g}$ が良い。好ましくは、 $5 \sim 40 \mu\text{c/g}$ 、さらに好ましくは $5 \sim 30 \mu\text{c/g}$ である。 $5 \mu\text{c/g}$ 未満であると、画像

の鮮鋭さが悪くなり、バックグラウンドの汚れを生じる。さらに、高温高湿環境下では、画像濃度の低下などが問題となってくる。50 $\mu\text{c}/\text{g}$ より大きいと、静電凝集力が大きくなり画質が低下し細線再現性などが不十分となる。特に、低温低湿環境下ではトナー担持体との鏡映力が必要以上に大きくなるため、画像濃度の低下などが生じる。

本発明のトナーの粒径は、コールターカウンタ社製 T A - II 型機により測定した。アパーチャーとして 100 μm のものを用い、粒度は体積分布から求めた重量基準の平均径、変化係数は重量分布の標準偏差を重量平均径で割ったものに 100 を掛けだした。

トナーの結着樹脂としては、ポリスチレン、ポリp-クロルスチレン、ポリビニルトルエン、スチレン-pクロルスチレン共重合体、スチレンビニルトルエン共重合体等のスチレン及びその置換体の単独重合体及びそれらの共重合体；スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸n-

ブチル共重合体等のスチレンとアクリル酸エステルとの共重合体；スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸n-ブチル共重合体等のスチレンとメタクリル酸エステルとの共重合体；スチレンとアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルとの多元共重合体；その他スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体等のスチレンと他のビニル系モノマーとのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ酢酸ビニル、ポリエステル、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸、フェノール樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、石油樹脂、塩素化パラフィン、等が単独又は混合して使用出来る。

特に圧力定着方式に供せられるトナー用の結着

樹脂として、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、高級脂肪酸、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂等が単独又は混合して使用出来る。

用いる重合体、共重合体、或はポリマーブレンドは、スチレンに代表されるビニル芳香族系又はアクリル系のモノマーを40重量%以上の量で含有すると、より望ましい結果が得られる。

トナーには、任意の適当な顔料や染料が着色剤として使用できる。例えば、カーボンブラック、フタロシアニンブルー、群青、キナクリドン、ベンジジンイエローなど公知の染顔料がある。

本発明の磁性トナーの磁性体として、表面を疎水化処理された磁性体を用いることにより、トナーの帯電性を安定化させ、樹脂中への磁性体の分散を良好なものとし、環境安定性、耐久性の向上が図れる。

本発明に用いられる疎水化処理剤としては、一般に用いられるカップリング剤なら何でもよいが、

好ましくはシラン系カップリング剤及びチタン系カップリング剤等である。以下に本発明に用いられる疎水化処理剤の1例を挙げる。

シラン系カップリング剤としては下記化合物を挙げるができるが、本発明においてはこれに限るものではない。

例えばメチルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、などがある。

チタン系カップリング剤としては下記化合物を挙げるができるが、本発明においてはこれに限るものではない。

例えば、イソプロピルトリイソステアロイルチ

タネート、イソプロビルトリドデシルベンゼンスルフォニルチタネート、イソプロビルトリス（ジオクチルバイロフォスフェート）チタネート、テトライソプロビルビス（ジオクチルフォスファイト）チタネート、テトラオクチルビス（ジトリデシルフォスファイト）チタネート、イソプロビルトリオクタノイルチタネート、イソプロビルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロビルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロビルトリ（ジオクチルフォスフェート）チタネート、イソプロビルトリクシルフェニルチタネート、イソプロビルトリ（N-アミノエチルアミノエチル）チタネート、ジクミルフェニルオキシアセテートチタネート、ジイソステアロイルエチレンチタネート、ビス（ジオクチルバイロフォスフェート）エチレンチタネート、ビス（ジオクチルバイロフォスフェート）オキシアセテートチタネート、テトラ（2, 2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル）ビス（ジトリデシル）フォスファイトチタネートなどがある。

させる重合法が好ましく用いられる。

本発明者が鋭意検討した結果、磁場1 K Oeにおける飽和磁化の強さが10~40 emu/gの磁気力の弱い磁性粉を用いることで磁気凝集力を押さえ、重合時における分散性を向上させ、かつトナー化に際して現像時における磁気凝集力を弱めることで画像上に尾びきや飛び散りのない鮮明なトナー像が得られると考えられる。また、水平方向フェレ径が0.05~0.5 μmである磁性粉が適度に含有されることで重合性単量体、磁性粉などの着色剤、その他の組成物の粘度が増粘されるために各重合組成物の分散性が良好となり所望の粒径の粒度の均一な重合トナーが得られるためにトナーの摩擦帯電が安定化すると考えられる。

重合法による場合に使用される単量体は、上記の結着樹脂の各々の単量体など公知の重合性単量体である。

重合開始剤としては、いずれか適当な重合開始剤、たとえば、2, 2'-アゾビス-(2, 4-

本発明において、磁性体に本発明に用いられる処理剤を疎水化処理する方法としては、従来公知の方法が用いられる。その例としては、シラン系カップリング剤またはチタン系カップリング剤をトルエンまたはキシレン等の溶媒に溶解し、その中に磁性体を徐々に加えつつ、混合攪拌し、ついで溶媒をろ過等により除去することで磁性体表面に疎水性の処理剤膜を形成する。

また、乾式でのミキサーによる混合で磁性体表面に吸着させる方法や、トナー製造時に磁性体とそれら処理剤とを混合して混練により磁性体表面に付着させる方法でもよい。

疎水化処理剤の磁性体に対する処理量としては、0.01~10 wt%であり、好ましくは0.05~8 wt%であり、更に好ましくは、0.1~5 wt%である。

本発明の磁性トナーを得るには、樹脂に磁性体、着色剤などを加えて混練したのち、粉碎して分級する粉碎方法の他、重合性単量体、重合開始剤、磁性体、着色剤などを溶媒中で懸濁又は乳化

ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、その他のアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)の如きアゾ系またはジアゾ系重合開始剤;ベンゾイルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、イソプロビルパーオキシカーボネート、キュメンハイドロパーオキシド、2, 4-ジクロリルベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシドの如き過酸化物系重合開始剤が挙げられる。これら重合開始剤は、一般には、重合性単量体の重量の約0.5~5%の開始剤で十分である。

一方、必要に応じて添加される荷電制御剤としては、一般公知のものが用いられる。

例えば、ニグロシン、炭素数2~16のアルキル基を含むアジン系染料、モノアゾ染料の金属錯塩、サリチル酸の金属錯塩、ジアルキルサリチル酸の金属錯塩等が用いられる。

重合粒子の安定化のために界面活性剤を使用することができる。例えば、アニオン性活性剤としてはバルミチン酸カリウム、ステアリン酸カリウム、カプリン酸カリウム、オレイン酸カリウム、ドデシルスルホン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ロジン酸ナトリウム、アルキルナトリウムスルホコハク酸エステル等がある。カチオン性活性剤としては長鎖4級アミン塩等がある。非イオン性活性剤としてはリノレイン酸、ラウリン酸、リシノレイン酸、カブロン酸のエチレンオキシド縮合物、オレイルアルコール、セチルアルコール、ラウリンアルコール等のエチレンオキシド縮合物がある。

以上の界面活性剤は単独または組合せて用いることができる。界面活性剤濃度は一般に臨界ミセル濃度(CMC)以下が良好であるが、エマルジョン粒子径の増大や粒子の安定化を目的としてCMC以上添加してもよい。

重合法により本発明のトナーを得るには、以下のような方法がとられる。

流動性改質剤としては、コロイダルシリカ、脂肪酸金属塩等がある。また、増量の目的で炭酸カルシウム、微粉末状シリカ等の充填剤を0.5～20重量%の範囲内でトナー中に配合しても良い。

磁性体としては、鉄、亜鉛、コバルト、ニッケル、銅、マグネシウム、マンガン、アルミニウム、珪素などの元素を含む金属酸化物などがある。

本発明の磁性体の製法は、従来知られている方法でよい。1例としてこのような磁性体の中からスピネル型酸化鉄の合成例について記述する。

(合成例)

反応器として、内容積180ℓの気泡酸化型反応塔を用いた。工業用硫酸鉄を水に溶解し、第一鉄濃度135g/ℓの溶液40ℓを用意する。別に、苛性ソーダ濃度183g/ℓの溶液、40ℓを用意し、これに上記硫酸鉄溶液を攪拌しながら加え中和を行い、残留苛性ソーダが5g/ℓとなるようにした。これに工業用水酸化亜鉛溶液pH

重合性単量体中に本発明の磁性粉を、20～50wt%含有させ、更にワックス、重合開始剤等の添加剤を加え、超音波分散機、ホモジナイザー等によって均一に溶解または分散せしめた単量体系を、懸濁安定剤を含有する水相(すなわち連続相)中に通常の攪拌機またはホモミキサー、ホモジナイザー等により分散せしめる。好ましくは、単量体液滴が所望のトナー粒子のサイズ、一般に30μm以下の大きさを有するように攪拌速度、時間を調整し、その後は分散安定剤の作用によりほぼその状態が維持されるよう、攪拌を粒子の沈降が防止される程度に行えば良い。重合温度は40℃以上、一般的には50～90℃の温度に設定して行えば良い。反応終了後、生成したトナー粒子を洗浄、ろ過により回収し乾燥する。懸濁重合法においては通常モノマー100重量部に対して水300～3000重量部を分散媒として使用する。

このようにして得られた重合トナーに対し流動性改質剤をトナー粒子と混合して用いても良い。

11.3、亜鉛濃度40g/ℓのものを50ℓ加え、第一鉄濃度40g/ℓの反応液を準備した。

上記反応液の温度80℃を維持しながら酸化用空気を10ℓ/minの割合で吹き込み、酸化反応を行った。反応は約7時間で終了した。

ついで、このスラリーを洗浄乾燥して、スピネル型酸化鉄を得た。

得られた磁性体は、水平方向フェレ径0.27μm、BET 8.8m²/g、σs 30.3emu/g、Hc 174 Oe、σr 5.1emu/gであった。

磁性体を含有するトナーの製法としては従来知られた方法でよい。

【実施例】

以下本発明を実施例により具体的に説明するが、これは本発明をなんら限定するものではない。なお以下の配合における%はすべて重量%である。

実施例1～4並びに比較例1～2に用いた磁性体を表-1に示す。

表-1

磁性体 No.	組成	組成特性 1 KÖe			BET m ² /g	フズレ 性 μm	Hc		
		Zn %	Mn %	FeO %			σ _s emu/g	σ _r emu/g	Hc Oe
1	10	—	—	9	8.1	0.32	33.5	4.0	75
2	20	—	—	7	8.8	0.27	30.3	5.1	174
3	10	—	5	12	7.3	0.37	28.0	5.5	156
4	—	—	—	25	5.5	0.42	55.0	10.0	110
5	—	—	—	26	6.5	0.31	57.0	11.5	124

網点も非常に良く再現し、階調性が非常に良かった。さらに、ベタ黒画像の画像濃度も1.3以上あり、しかも濃度ムラがなく均一であった。

比較例1

実施例1の磁性体1を磁性体4とした以外は実施例1と同様にトナーを作製した。得られたトナーの粒度は、重量平均径8.3μm、変化係数35%であった。

これを実施例1と同様に評価した。

その結果、特に細線再現性は、潜像に忠実だとはいえず、また、階調性も十分とはいえなかった。

実施例2

スチレン-アクリル系共重合体	48.8%
正荷電性制御剤	1.0%
磁性体No. 1	48.8%
離型剤	1.4%

実施例1と同様にトナー化した。得られたトナーの粒度は、重量平均径8.5μm、変化係数31%であった。また、流動性付与剤として正帯

実施例1

スチレン-アクリル系共重合体	48.9%
負荷電性制御剤	0.3%
磁性体No. 1	48.9%
離型剤	1.9%

を粉体混合し、これを140℃に設定した2本ロールミルで約25分間熟混練し、冷却後、粗粉碎、微粉碎（ジェットミル）した。さらに、アルピネ社製ジグザグ分級器により、微粉、粗粉をカットし、トナー組成物を得た。得られたトナーの粒度は、重量平均径8.1μm、変化係数33%であった。これに負帯電性コロイダルシリカを1.0%外添し現像剤とした。このトナーの帯電量は、-15μc/gであった。

これを、キャノン製レーザービームプリンターLBP-SXを改造し、300dpiから600dpiへ高微細潜像化した機械で評価した。

その結果、潜像を忠実に現像するため、細線再現性が非常に優れていることがわかった。また、

電性コロイダルシリカを1.0%外添した。このトナーの帯電量は、+19μc/gであった。これを、キャノン製デジタル複写機NP-9330を300dpiから600dpiとした機械で評価した。

その結果、細線再現性、階調性、画像濃度とも非常に良く、長期間の画像出しでも安定していた。特に、環境安定性も良好であった。

比較例2

実施例2の磁性体No. 1を磁性体No. 5とした以外は実施例2と同様にトナーを作製した。得られたトナーの粒度は、重量平均径8.7μm、変化係数30%であった。

これを実施例1と同様に評価した。

その結果、特に細線再現性は、潜像に忠実だとはいえず、また、階調性も十分とはいえなかった。

実施例3

ポリエステル	52.6%
負荷電性制御剤	1.1%

磁性体 No. 2 44.7 %
離型剤 1.6 %

実施例1と同様にトナー化した。トナー化の際、粉碎効率が良好であった。得られたトナーの粒度は、重量平均径12.2 μm 、変化係数3.2 %であった。負帯電性コロイダルシリカを0.8 %、酸化セリウム3.5 %を外添した。このトナーの帯電量は、 $-7 \mu\text{C/g}$ であった。これを、キヤノン製複写機NP-8580改造機を用いて評価した。得られた画像は、画像濃度が高く、しかも、細線再現性、階調性が良好であった。また、高温高湿、低温低湿などの厳しい環境下でも安定な画像が得られた。特に、高速機にもかかわらず飛散が非常に少なかった。また、コピー画像を原稿として用い複写する孫コピー性も優れていた。

実施例4

低分子量ポリエステル 62.0 %
負荷電性制御剤 3.0 %
磁性体 No. 3 37.0 %

を粉体混合し、これを110℃に設定した3本ロールミルで約40分間熟混練し、冷却後、粗粉碎、微粉碎（ジェットミル）した。さらに、アルピネ社製ジグザグ分級器により、微粉、粗粉をカットし、トナー組成物を得た。得られたトナーの粒度は、重量平均径7.7 μm 、変化係数3.6 %であった。これに負帯電性コロイダルシリカを0.9 %外添しさらにフェライトコートキャリアと5 %となるようにV型混合機で混合し現像剤とした。このトナーの帯電量は、 $-20 \mu\text{C/g}$ であった。

これを、キヤノン製デジタルカラー複写機CLC-500改造機にいれ、評価した。

その結果、長時間の現像でも飛散がなく、非常に良好な画像が得られた。特に、文字画像の細線再現性が良く、シャープであった。また、ベタ黒画像も均一で画像濃度も十分であった。

実施例5～8並びに比較例3～4に用いた磁性体を表-2に示す。これらの実施例は $D_t \leq 7$ の場合である。

表-2

磁性体 No.	組成			磁気特性 1 K $\ddot{\text{O}}$ e		
	Zn	Mn	FeO	フェレ 径 μm	BET m^2/g	σ_s esu/g
	%	%	%			
6	18	—	9	0.30	8.0	33.4
7	20	—	7	0.28	8.8	4.1
8	10	5	12	0.35	7.5	5.0
9	—	—	25	0.40	5.7	5.6
10	—	—	26	0.32	8.4	10.5
						11.1
						122

実施例5

スチレン-アクリル系共重合体 47.9 %
負荷電性制御剤 0.4 %
磁性体 No. 6 51.5 %
離型剤 0.2 %

を粉体混合し、これを140℃に設定した2本ロールミルで約30分間熟混練し、冷却後、粗粉碎、微粉碎（ジェットミル）した。さらに、エルボウジェット分級器により、微粉、粗粉をカットし、トナー組成物を得た。得られたトナーの粒度は、重量平均径6.5 μm 、変化係数2.9 %であった。これを $WT = -(10/3) D_t + (72 \pm 3)$ に代入すると、 $WT = -50.3 \pm 3$ となり、本実施例の磁性体含有量51.5 %はこの式を満たす。これに負帯電性コロイダルシリカを1.2 %外添し現像剤とした。このトナーの帯電量は、 $-11 \mu\text{C/g}$ であった。

これを、キヤノン製レーザービームプリンターLBP-SXを改造し、300 dpiから800 dpiへ高微細潜像化した機械で評価した。

その結果、潜像を忠実に現像するため、細線再

現性が非常に優れていることがわかった。また、網点も非常に良く再現し、階調性が非常に良かった。さらに、ベタ黒画像の画像濃度も1.4以上あり、しかも濃度ムラがなく均一であった。

比較例3

実施例5の磁性体No. 6を磁性体No. 9とした以外は実施例1と同様にトナーを作製した。得られたトナーの粒度は、重量平均径6.7 μ m、変化係数31%であった。

これを実施例5と同様に評価した。

その結果、特に細線再現性は、潜像に忠実だとはいえず、また、階調性も十分とはいえなかった。

実施例6

スチレン-アクリル系共重合体	44.4%
正荷電性制御剤	0.9%
磁性体No. 6	53.3%
離型剤	1.4%

実施例5と同様にトナー化した。得られたトナーの粒度は、重量平均径6.1 μ m、変化係数32%であった。また、流動性付与剤として正帯

磁性体No. 7	55.1%
離型剤	1.7%

実施例5と同様にトナー化した。トナー化の際、粉碎効率が良好であった。得られたトナーの粒度は、重量平均径5.0 μ m、変化係数28%であった。負帯電性コロイダルシリカを1.5%、酸化セリウム4.5%を外添した。このトナーの帯電量は、-13 μ c/gであった。これを、キャノン製複写機NP-8580改造機を用いて評価した。得られた画像は、画像濃度が高く、しかも、細線再現性、階調性が非常に良好であった。また、高温高湿、低温低湿などの厳しい環境下でも安定な画像が得られた。特に、高速機にもかかわらず飛散が非常に少なかった。また、コピー画像を原稿として用い複写する孫コピー性も特に優れていた。

実施例8

低分子量ポリエステル	49.5%
負荷電性制御剤	1.0%
磁性体No. 8	49.5%

電性コロイダルシリカを1.3%外添した。このトナーの帯電量は、+15 μ c/gであった。これを、キャノン製デジタル複写機NP-9330を300dpiから800dpiとした機械で評価した。

その結果、細線再現性、階調性、画像濃度とも非常に良く、感光体上の転写前のトナー像は非常に潜像に忠実であった。また、環境特性も良好であった。

比較例4

実施例6の磁性体No. 6を磁性体No. 10とした以外は実施例6と同様にトナーを作製した。得られたトナーの粒度は、重量平均径6.0 μ m、変化係数31%であった。

これを実施例5と同様に評価した。

その結果、特に細線再現性は、潜像に忠実だとはいえず、また、階調性も十分とはいえなかった。

実施例7

ポリエステル	42.4%
負荷電性制御剤	0.8%

を粉体混合し、これを100℃に設定した3本ロールミルで約50分間熱混練し、冷却後、粗粉碎、微粉碎（ジェットミル）した。さらに、エルボウジェット分級器により、微粉、粗粉をカットし、トナー組成物を得た。得られたトナーの粒度は、重量平均径6.5 μ m、変化係数34%であった。これに負帯電性コロイダルシリカを1.0%外添しさらにフェライトコートキャリアと3%となるようにV型混合機で混合し現像剤とした。このトナーの帯電量は、-18 μ c/gであった。

これを、キャノン製デジタルカラー複写機CLC-500改造機にいれ、評価した。その結果、長時間の現像でも飛散がなく、非常に良好な画像が得られた。文字画像の細線再現性が特に良く、シャープであった。また、ベタ黒画像も均一で画像濃度も十分であった。

実施例9～12並びに比較例5～9に用いた磁性体を表-3に示す。これらの実施例は磁性体を疎水化処理した場合である。

表-3

磁性体 No.	組成	フェレ 径 μm	BET m^2/g	磁気特性 1 KÖe		
				σ_s emu/g	σ_r emu/g	Hc Oe
11	Zn 17 Mn — FeO 10	0.31	8.7	34.4	4.4	77
12	Zn 17 Mn 5 FeO 5	0.27	9.2	29.0	5.0	176
13	Zn 16 Mn — FeO 11	0.32	8.3	32.6	5.5	165
14	Zn — Mn — FeO 25	0.48	5.0	56.0	11.5	122
15	Zn — Mn — FeO 27	0.32	8.6	57.6	11.0	120

帯電量は、 $-15 \mu\text{c/g}$ であった。

これを、キャノン製レーザービームプリンター LBP-SX を改造し、300 dpi から 600 dpi へ高微細潜像化した機械で評価した。

その結果、潜像を忠実に現像するため、細線再現性が非常に優れていることがわかった。また、網点も非常に良く再現し、階調性が非常に良かった。さらに、ベタ黒画像の画像濃度も 1.4 以上あり、しかも濃度ムラがなく均一であった。また、低温低湿、高温高湿ともにガサツキやカブリ等のない高画質な画像が得られた。

比較例 5

実施例 9 の磁性体 No. 11 を実施例 9 と同様に疎水化処理した磁性体 No. 14 を用いる以外は実施例 9 と同様にトナーを作製した。得られたトナーの粒度は、重量平均径 $8.6 \mu\text{m}$ 、変化係数 33% であった。これを実施例 9 と同様に評価した。

その結果、特に細線再現性は、潜像に忠実だとはいえず、また、階調性も十分とはいえなかつ

実施例 9

スチレン-アクリル系共重合体 48.0%
負荷電性制御剤 0.3%
疎水化処理された磁性体 No. 11 (シランカップリング剤) 51.5%
離型剤 0.2%

まず、前記磁性体 No. 11 100 g に対し、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 1 g をトルエン 100 ml に溶解した溶液を加え、約 3 時間攪拌し、ろ過乾燥してチタン系カップリング剤による疎水化処理された磁性体を得た。

前記処方量を粉体混合し、これを 140℃ に設定した 2 本ロールミルで約 30 分間熟練し、冷却後、粗粉碎、微粉碎 (ジェットミル) した。さらに、エルボウジェット分級器により、微粉、粗粉をカットし、トナー組成物を得た。得られたトナーの粒度は、重量平均径 $8.5 \mu\text{m}$ 、変化係数 30% であった。これに負帯電性コロイダルシリカを 0.8% 外添し現像剤とした。このトナーの

た。

比較例 6

実施例 9 の磁性体 No. 11 の表面処理をしないで用いる以外は実施例 11 と同様にトナーを作製した。得られたトナーの粒度は重量平均径 $8.3 \mu\text{m}$ 、変化係数 34% であった。これを実施例 9 と同様に評価した。

その結果、潜像忠実性には優れており、階調性も良好であったが、低温低湿下において、初期は画像濃度も高く、良好な結果を示したが多数枚の複写で次第に濃度が低下した。

実施例 10

スチレン-アクリル系共重合体 44.5%
正荷電性制御剤 1.0%
磁性体 No. 11 (疎水化表面処理チタンカップリング剤) 53.2%
離型剤 1.3%

磁性体 No. 11 の表面処理剤をイソプロピルトリオクタノイルチタネート 1.4 g に変える以外は実施例 9 と同様に磁性体の表面処理およびト

ナーの作製を行なった。得られたトナーの粒度は、重量平均径 $8.1 \mu\text{m}$ 、変化係数 32% であった。また、流動性付与剤として正帯電性コロイダルシリカを 0.8% 外添した。このトナーの帯電量は、 $+14.3 \mu\text{c/g}$ であった。

これを、キャノン製デジタル複写機 NP-9330 を 300 dpi から 600 dpi とした機械で評価した。

その結果、細線再現性、階調性、画像濃度とも非常に良好で、非常に潜像に忠実であった。また、環境特性も良好であった。

比較例 7

実施例 10 の疎水化表面処理した磁性体 No. 11 を実施例 10 と同様に疎水化表面処理した磁性体 No. 15 を用いる以外は実施例 10 と同様にトナーを作製した。得られたトナーの粒度は、重量平均径 $8.1 \mu\text{m}$ 、変化係数 33% であった。これを実施例 9 と同様に評価した。

その結果、高い画像濃度を示したが、特に細線再現性は、潜像に忠実だとはいえず、また、階調

性も十分とはいえなかった。

実施例 11

ポリエステル	42.4%
負荷電性制御剤	0.8%
磁性体 No. 12 (実施例 9 と同様なシランカップリング剤処理)	55.1%
離型剤	1.7%

実施例 9 と同様にトナー化した。トナー化の際、粉碎効率が良好であった。得られたトナーの粒度は、重量平均径 $7.7 \mu\text{m}$ 、変化係数 26% であった。負帯電性コロイダルシリカを 0.8% 外添した。このトナーの帯電量は、 $-12.4 \mu\text{c/g}$ であった。

これを、キャノン製複写機 NP-8580 改造機を用いて評価した。得られた画像は、画像濃度が高く、しかも、ガサツキがなく、細線再現性、階調性が非常に良好であった。また、高温高湿、低温低湿などの厳しい環境下でも安定な画像が得られた。特に、高速機にもかかわらず飛散が非常に少なく、画像濃度の変動がなく、耐久安定性に

優れていた。また、コピー画像を原稿として用い複写する孫コピー性も特に優れていた。

実施例 12

低分子量ポリエステル	51.5%
負荷電性制御剤	4.0%
磁性体 No. 13 (疎水化表面処理チタンカップリング剤)	44.5%

磁性体 No. 13 の表面処理剤をビス(ジオクチルバイロフォスフェート)エチレンチタネート 1.8g に変えて処理した磁性体を用いた。

これらを粉体混合し、これを 100℃ に設定した 3 本ロールミルで約 30 分間熱混練し、冷却後、粗粉碎、微粉碎(ジェットミル)した。さらに、エルボウジェット分級器により、微粉、粗粉をカットし、トナー組成物を得た。得られたトナーの粒度は、重量平均径 $7.9 \mu\text{m}$ 、変化係数 32% であった。これに負帯電性コロイダルシリカを 0.5% 外添し、さらにフェライトコートキャリアとトナー濃度が 5% となるようにターブラーミキサーで混合し現像剤とした。このトナー

の帯電量は、 $-28 \mu\text{c/g}$ であった。

これを、キャノン製デジタルカラー複写機 CLC-500 改造機にいい、評価した。その結果、長時間の現像でも飛散、カブリがなく、画像ムラのない非常に良好な画像が得られた。特に低温低湿下においてガサツキもなく、文字画像の細線再現性が特に良く、シャープであった。また、ベタ黒画像も均一で画像濃度も十分であった。さらに、高温高湿下においてもトナーが飛散することなく、良好な画像も得られた。

比較例 8

スチレン-アクリル系共重合体	37.0%
負荷電性制御剤	0.3%
疎水化処理された磁性体 No. 11 (シランカップリング剤)	62.5%
離型剤	0.2%

実施例 9 と同様にトナーを作製した。得られたトナーの粒度は、重量平均径 $8.0 \mu\text{m}$ 、変化係数 29% であった。これを実施例 9 と同様に評価した。

その結果、環境安定性は良好であり、高い画像濃度を示したが、特に細線再現性は、潜像に忠実だとはいえず、また、階調性も十分とはいえなかった。

比較例 9

スチレン-アクリル系共重合体	72.0%
負荷電性制御剤	0.3%
疎水化処理された磁性体 No. 11' (シランカップリング剤)	27.5%
離型剤	0.2%

実施例 9 と同様にしてトナーを作製した。得られたトナーの粒度は、重量平均径 $8.7 \mu\text{m}$ 、変化係数 38% であった。このトナーは、実施例 9 に比べ、粉碎性が若干悪かった。

これを実施例 9 と同様に評価したところ、現像スリーブ上のトナーの搬送性が悪く、画像上にガサツキや濃度ムラが見られた。

実施例 13 ~ 16 並びに比較例 10 ~ 12 に用いた磁性体を表-4 に示す。これらの実施例は磁性体の高密度を限定した場合である。

表-4

磁性体 No.	組成			フェレ 粒 μm	密度 g/cm^3	電気特性 1 K Ω e		
	Zn %	Mn %	FeO %			σ_s cmu/g	σ_r cmu/g	Hc Oe
16	20	—	8	0.32	0.58	31.0	5.0	148
17	10	5	10	0.35	0.70	27.6	5.9	130
18	15	—	12	0.15	1.01	36.7	7.6	86
19	—	—	25	0.31	0.28	57.0	9.8	117
20	—	—	26	0.24	0.97	64.9	8.9	54

実施例 13

スチレン-n-ブチル アクリレート-2-エチル ヘキシルアクリレート共重合体	53.8 wt%
ニグロシン染料	1.1 wt%
低分子量ポリプロピレン	2.2 wt%
磁性体 No. 16	43.0 wt%

上記材料を混合した後、 140°C に設定した 2 軸押し出し式混練機にて熔融混練し、冷却後、気流式粉碎機を用いて微粉碎し、更に風力分級をおこない、重量平均粒径 $8.5 \mu\text{m}$ のトナーを得た。これに疎水化されたコロイダルシリカ 0.8 wt% を外添し現像剤とした。この現像剤の帯電量は、 $+18 \mu\text{C}/\text{g}$ であった。

この現像剤 500 g を市販の複写機 NP-4835 に適用し、連続 10,000 枚の複写を行った後に、画像濃度・細線再現性・階調再現性の評価を行った。この結果、表-5 に示すように、優れた性能を確認した。

実施例 14

実施例 13 と同じ材料を用い、微粉碎及び風力分級の条件を変更して、重量平均粒径 $5.7 \mu\text{m}$ のトナーを得た。このトナーにアミノ変性シリコンオイルで処理されたコロイダルシリカ 1.0 wt% を外添し現像剤とした。この現像剤の帯電量は、 $+29 \mu\text{C}/\text{g}$ であった。

この現像剤を、実施例 13 と同様にして評価したところ、表-5 に示すように極めて優れた画像性を有する画像が得られた。

比較例 10

磁性体 No. 19 を用いる以外は実施例 14 と同様にして重量平均粒径 $5.8 \mu\text{m}$ 、帯電量 $+32 \mu\text{C}/\text{g}$ の現像剤を得た。この現像剤を、実施例 13 と同様にして評価したところ、表-5 に示すように、画像濃度の低下がみられ、鮮鋭さに欠けた画像となった。

実施例 15

ポリエステル	44.4 wt%
金属錯体染料	0.4 wt%
低分子量ポリプロピレン	1.8 wt%

磁性体 No. 17 53.3 wt %

上記材料を用い、実施例 14 と同様にトナー化し、疎水性コロイダルシリカ 0.8 wt % を外添し、重量平均粒径 6.3 μm の現像剤を得た。この現像剤の帯電量は、 $-25 \mu\text{c/g}$ であった。

この現像剤を、アモルファスシリコン感光体を具備する市販の複写機 NP-6650 を、感光体のダーク電位が +350 V となるように改造して評価をおこなったところ、表-5 に示すように良好な画像を得た。

比較例 11

磁性体 No. 20 を用いる以外は実施例 15 と同様にして重量平均粒径 6.1 μm 、帯電量 +54 $\mu\text{c/g}$ の現像剤を得た。この現像剤を、実施例 15 と同様にして評価したところ、表-5 に示すように、画像濃度が薄く、しかも濃度むらがあり階調再現性・細線再現性に劣る画像となった。複写機の現像器を観察したところ、トナー担持スリーブ上のトナーコートが、著しく不均一に

なっていた。

実施例 16

スチレン-ブタジエン 共重合体	64.5 wt %
パラフィンワックス	1.3 wt %
低分子量ポリエチレン	1.3 wt %
四級アンモニウム塩	0.6 wt %
磁性体 No. 18	32.1 wt %

上記材料を用い、実施例 13 と同様にトナー化し、疎水性コロイダルシリカ 0.3 wt % を外添し、重量平均粒径 12.3 μm の現像剤を得た。この現像剤の帯電量は、 $+15 \mu\text{c/g}$ であった。

この現像剤を、市販のデジタル複写機 NP-9330 を 600 dpi に改造したマシンに適用し、実施例 13 と同様に評価したところ、表-5 に示したように、安定して高解像度の良好なトナー画像を得た。

比較例 12

磁性体 No. 18 の比率を 27.4 wt % とし

た以外は実施例 16 と同様にして、重量平均粒径 12.5 μm の現像剤を得た。この現像剤の帯電量は、 $+16 \mu\text{c/g}$ であった。

この現像剤を、実施例 16 と同様にして評価したところ、表-5 に示すように、実施例 16 と比較してバックグラウンド汚れが顕著で、ラインのとぎれがちな解像性にも劣った画像となった。

(以下余白)

表-5

磁性トナー (現像剤)	反 射 濃 度	階 調 再 現 性	解 像 性 (縦/横)	ラインの 飛び散り	ラインの 引きき
実施例 13	1.43	○	8.3/5.6	○	○
14	1.44	○	8.0/8.0	○	○
15	1.39	○	8.0/8.0	○	○
16	1.45	○	8.0/7.1	○	○
比較例 10	1.18	△	5.6/4.5	×	△
11	1.09~1.25	×	5.6/4.0	×	×
12	1.32	△	5.6/5.0	△	×

○: 良好 △: やや悪い ×: 不良
: 非常に良好

以下の実施例17~19並びに比較例13~14は重合法によって作製した場合である。

実施例17

スチレン	27wt%
2-エチルヘキシル アクリレート	27wt%
サリチル酸の金属塩	1.5wt%
アゾビスイソプロピロニトリル	1.5wt%
磁性体No. 21	43wt%
$\left[\begin{array}{l} \sigma s \quad 17 \text{emu/g} \\ \text{水平方向フェレ径} \quad 0.3 \mu\text{m} \end{array} \right]$	

上記処方量で均一に溶解または分散させた重合性単量体組成物を水中に懸濁安定剤を分散させた分散媒中にて懸濁重合することにより磁性重合トナーを得た。

得られたトナーの粒径をコールターカウンター社製コールターカウンターTA-2粒度分布計により、100 μm アパーチャーを用いて測定したところ、重量平均粒径8.1 μm で、個数分布で5.04 μm 以下が7%、重量分布で

た。得られた重合トナーの重量平均粒径は、7.6 μm であり、個数分布で5.04 μm 以下が11%、重量分布で12.7 μm 以上が0%であった。

このトナーを、キャノン製デジタル複写機NP-9330を300dpiから600dpiに改造した機械で評価した。

その結果、実施例17と同様に良好な結果が得られた。特に、濃度ムラのない均一な画像が得られた。

実施例19

スチレン	33wt%
メチルメタクリレート	33wt%
含金属アゾ染料	3wt%
アゾビスイソプロピロニトリル	2wt%
シランカップリング剤処理 した磁性体No. 23	29wt%
$\left[\begin{array}{l} \sigma s \quad 30 \text{emu/g} \\ \text{水平方向フェレ径} \quad 0.15 \mu\text{m} \end{array} \right]$	

12.7 μm 以上が0%を有する粒度分布のシャープなトナーが得られた。

得られたトナーをキャノン製レーザービームプリンター(LBP-SX)を300dpiから600dpiに改造した機械で評価した。

その結果、細線再現性に優れ、画像も帯電ムラ等による画像ムラを生じず、尾びき、画像の回りの飛び散り等もない鮮明な画像が得られた。また、ベタ黒部における画像濃度も1.4以上であった。

実施例18

スチレン	30wt%
2-エチルヘキシル アクリレート	30wt%
ニグロシン染料	2wt%
アゾビスイソプロピロニトリル	2wt%
磁性体No. 22	36wt%
$\left[\begin{array}{l} \sigma s \quad 33 \text{emu/g} \\ \text{水平方向フェレ径} \quad 0.3 \mu\text{m} \end{array} \right]$	

実施例17と同様にして磁性重合トナーを得

上記磁性体No. 23のシランカップリング剤処理方法について以下に示す。

上記磁性粉	49wt%
スチレン単量体	49wt%
ステアリルトリエトキシシラン	2wt%

の割合で混合し、70℃に加熱しながら超音波分散機(10KHz, 200W)にて30分間分散、処理し、前記シランカップリング剤処理磁性粉のスチレンスラリーを得た。

実施例1と同様にして磁性重合トナーを得た。得られた重合トナーの重量平均粒径は、6.6 μm であり、個数分布で4.00 μm 以下が7%、重量分布で10.08 μm 以上が0%であった。これに負帯電性コロイダルシリカを1.0%外添した。

得られたトナーを実施例17と同様にキャノン製レーザービームプリンター(LBP-SX)を300dpiから600dpiに改造した機械で評価した。

その結果、細線再現性に優れ、画像も帯電ムラ

等による画像ムラを生じず、尾びき、画像の回りの飛び散り等もない鮮明な画像が得られた。特に、ハーフトーン部において階調再現性が良好であった。また、ベタ黒部における画像濃度も 1.5 以上もあった。

また、複数枚の複写においても画像は安定して均一画像が得られた。

比較例 13

スチレン	27 wt %
2-エチルヘキシル アクリレート	27 wt %
サリチル酸の金属塩	1.5 wt %
アゾビスイソプロピロニトリル	1.5 wt %
磁性体 No. 24	43 wt %
$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_s \quad 67 \text{ emu/g} \\ \text{水平方向フェレ径} \quad 0.3 \mu\text{m} \end{array} \right\}$	

実施例 17 と同様にして重合トナーを得た。粒度は、重量平均粒径 $8.3 \mu\text{m}$ で、個数分布で $5.04 \mu\text{m}$ 以下が 9%、重量分布で $12.7 \mu\text{m}$ 以上が 0.5% であった。

これを実施例 17 と同様に評価したところ、画像の回りにトナーの凝集による尾びきや飛び散りがあり、潜像に忠実だとは言えず、更に画像濃度も 1.25 と低かった。

比較例 14

スチレン	27 wt %
2-エチルヘキシル アクリレート	27 wt %
サリチル酸の金属塩	1.5 wt %
アゾビスイソプロピロニトリル	1.5 wt %
磁性体 No. 25	43 wt %
$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_s \quad 37 \text{ emu/g} \\ \text{水平方向フェレ径} \quad 0.6 \mu\text{m} \end{array} \right\}$	

実施例 17 と同様にして重合トナーを得た。粒度は、重量平均粒径 $8.1 \mu\text{m}$ で、個数分布で $5.04 \mu\text{m}$ 以下が 8%、重量分布で $12.7 \mu\text{m}$ 以上が 1.5% であった。

これを実施例 17 と同様に評価した結果、カバリングパワーが低くなり画像濃度が低下し、さらに階調の再現性が悪かった。

【発明の効果】

本発明によれば、磁気力が適当に小さい磁性体を適当量含有させることで、細線再現性が向上し、潜像あるいは信号に高忠実な現像による画質が得られる。

更に、磁性体を疎水化表面処理又は嵩密度を大きくすることで、耐久安定性の向上を図ることができる。

出願人 キヤノン株式会社
代理人 豊田 善雄
 渡辺 敬介